

51

Int. Cl. 2:

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



C 08 F 220/34

D 21 H 3/38

DE 28 23 830 A 1

11

Offenlegungsschrift

28 23 830

22

Aktenzeichen:

P 28 23 830.4

23

Anmeldetag:

31. 5. 78

24

Offenlegungstag:

11. 1. 79

30

Unionspriorität:

32 33 34

31. 5. 77 Japan 84216-77

54

Bezeichnung:

Amphotere Polyelektrolyte und Verfahren zu ihrer Herstellung

71

Anmelder:

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka (Japan)

74

Vertreter:

Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat.; Vossius, D., Dipl.-Chem.;
Hiltl, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Tauchner, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Heunemann, D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Kawakami, Shigenao, Osaka; Ura, Shigeru, Saitama;
Jinno, Naoyoshi, Ibaraki; Isaoka, Shin-ichi, Minoo; Osaka;
Tohoma, Wataru, Saitama (Japan)

Recherchenantrag gem. § 28a PatG ist gestellt

DE 28 23 830 A 1

● 12.78 809 882/688

18/60

35

VOSSIUS · VOSSIUS · HILTL · TAUCHNER · HEUNEMANN

PATENTANWÄLTE

2823830

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 86 · PHONE: (089) 474075
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 5-29 453 VOPAT D

31. Mai 1978

5 u.Z.: M 742 (Hi/kä)

Case: 56 181

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

Osaka, Japan

10

"Amphotere Polyelektrolyte und Verfahren zu ihrer Herstellung"

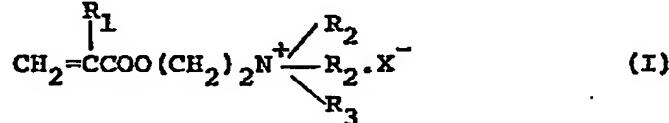
Priorität: 31. Mai 1977, Japan, Nr. 64 216/77

15

Patentansprüche

1. Amphotere Polyelektrolyte, erhalten durch Copolymerisieren

20 A) eines Vinylmonomeren der allgemeinen Formel I



25

in der R_1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und jeweils eine Methyl- oder Äthylgruppe und X ein Chlor-, Brom- oder Jodatom bedeuten,

30

B) eines Vinylmonomeren der allgemeinen Formel II



35

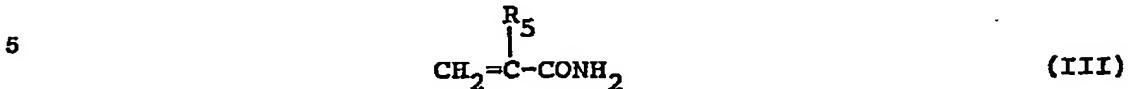
in der M ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom oder eine Ammoniumgruppe und R_4 ein Wasserstoffatom oder eine

809882/0669

ORIGINAL INSPECTED

2823830

1 Methylgruppe bedeuten, und
C) eines Vinylmonomeren der allgemeinen Formel III



in der R_5 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet, sowie gegebenenfalls
10 D) eines Vinylmonomeren der allgemeinen Formel IV



15 in der R_6 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und
 R_7 eine Phenygruppe oder die Gruppe $-\text{CN}$ oder $-\text{COOR}_8$ bedeuten, wobei R_3 eine Methyl-, Äthyl- oder Phenylgruppe oder den Rest $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ darstellt und n die Zahl 2 oder 3 bedeutet,
20 mit der Maßgabe, daß das Molverhältnis der Vinylmonomeren I : II : III : IV = (1 bis 85) : (1 bis 85) : (5 bis 98) : (0 bis 50) beträgt.

2. Polyelektrolyte nach Anspruch 1, erhalten durch Copolymerisieren in einem wässrigen Medium in Anwesenheit eines Katalysators.

3. Polyelektrolyte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß deren 10gewichtsprozentige wässrige Lösung eine Brookfield-30 Viskosität von mindestens 1 P aufweist.

4. Verfahren zur Herstellung der amphoteren Polyelektrolyte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
A) ein Vinylmonomer der allgemeinen Formel I,
35 B) ein Vinylmonomer der allgemeinen Formel II und
C) ein Vinylmonomer der allgemeinen Formel III sowie gegebenenfalls

809882/0669

1 D) ein Vinylmonomer der allgemeinen Formel IV
in einem Lösungsmittel in Anwesenheit eines Katalysators co-
polymerisiert, wobei das Molverhältnis der Vinylmonomeren
I : II : III : IV = (1 bis 85) : (1 bis 85) : (5 bis 98) :
5 (0 bis 50) beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
man ein Vinylmonomer der allgemeinen Formel I einsetzt, das
durch Quaternisieren von Dimethylaminoäthylacrylat, Diäthyl-
10 aminoäthylacrylat, Dimethylaminoäthylmethacrylat oder Diäthyl-
aminoäthylmethacrylat mit einem Alkylhalogenid erhalten wor-
den ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
15 man als Lösungsmittel Wasser, ein niederes Alkanol oder ein
Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren organi-
schen Lösungsmittel einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß
20 man als organisches Lösungsmittel ein niederes Alkanol, Aceton,
Acetonitril oder Dioxan einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
man die Vinylmonomeren I, II, III und IV im wässrigen Medium
25 mit einer Gesamtkonzentration von 5 bis 80 Gewichtsprozent
einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Katalysator Benzoylperoxid, Azoisobutyronitril,
30 Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Wasserstoffperoxid oder
einen Redoxkatalysator einsetzt, der Kaliumpersulfat einer-
seits und Natriumhydrogensulfit, ein tertiäres Amin oder
Natriumformaldehydsulfoxylat andererseits enthält.

35 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß
man den Katalysator in einer Menge von etwa 0,01 bis 1,0 Ge-

1 wichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vinylmonome-
ren I, II, III und IV, einsetzt.

11. Papierzusatzmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
5 einem amphoteren Polyelektrolyten nach Anspruch 1.

12. Flockungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
einem amphoteren Polyelektrolyten nach Anspruch 1.

10 13. Entwässerungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt
an einem amphoteren Polyelektrolyten nach Anspruch 1.

14. Verwendung der amphoteren Polyelektrolyte nach Anspruch 1
als Papierzusatzmittel, Flockungsmittel oder Entwässerungs-
15 mittel.

20

25

30

35

5 u.Z.: M 742
Case: 56 181

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
Osaka, Japan

10

"Amphotere Polyelektrolyte und Verfahren zu ihrer Herstellung"

15 Da amphotere Polyelektrolyte sowohl eine kationische als auch
eine anionische Gruppe im gleichen Polymermolekül enthalten,
weisen sie in ihrem Verhalten einen isoelektrischen Bereich
entsprechend dem isoelektrischen Punkt auf, der ein wesentli-
ches Merkmal von üblichen amphoteren Elektrolyten ist. Aufgrund
20 der unterschiedlichen Viskosität von wäßrigen Lösungen derartig-
er Elektrolyte vermutet man, daß der Zustand der Polymerkette
in wäßriger Lösung innerhalb und außerhalb des isoelektrischen
Bereichs verschieden ist. Man nimmt an, daß die Polymerkette im
25 isoelektrischen Bereich in einem weniger ausgedehnten Zustand,
außerhalb des
dagegen / isoelektrischen Bereichs in einem ausgedehnten Zu-
stand vorliegt. Diese beiden Formen können durch Einstellen des
pH-Werts der wäßrigen Lösung reversibel ineinander überführt
werden. Amphotere Polyelektrolyte weisen sowohl die Merkmale
30 von Polymerisaten mit alleinkationischen Gruppen als auch die
Merkmale von Polymerisaten mit alleinanionischen Gruppen auf.

Aufgrund dieser Merkmale besteht für amphotere Polyelektrolyte
ein breites Anwendungsgebiet. Beispielsweise können sie als
Antistatikmittel für z.B. synthetische Fasern, synthetische
35 Folien, Formteile und Brennöle, als elektrisch leitende Mittel
für beispielsweise elektrostatisches Registrierpapier und

- 1 Faksimile-Papier, als Hilfsmittel zum Festhalten von Stoffen, Papierzusatzmittel, Schlichtmittel, hochmolekulare Flockungsmittel, Dehydratisierungsmittel, Entfärbungsmittel für verschiedene Arten von gefärbtem Abwasser, wie Abwasser aus Färbereien, Adsorptionsmittel für Schwermetalle, Ionenaustauscher, Komponenten für Kosmetika, wie Haarsprays und als Bindemittel dienende Lotions-, Korrosionsschutzmittel, Fungizide, Antischimmelmittel und Antitrübungsmittel eingesetzt werden.
- 5
- 10 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, amphotere Polyelektrolyte mit einer möglichst vielseitigen Anwendbarkeit zur Verfügung zu stellen. Die Aufgabe besteht insbesondere darin, die starke Nachfrage in der Papierindustrie und im Bereich der industriellen Wasseraufbereitung Papierzusatzmittel, hochmolekulare Flockungsmittel und hochmolekulare Entwässerungsmittel zur Verfügung zu stellen, die sogar in Anwesenheit verschiedener Ionen oder oberflächenaktiver Mittel wirksam sind. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.
- 15
- 20 Die Erfindung betrifft somit den in den Ansprüchen gekennzeichneten Gegenstand.

Die erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyte zeichnen sich dadurch aus, daß sie neben den vorgenannten grundlegenden Eigenschaften üblicher amphoterer Polyelektrolyte die Eigenschaften solcher amphoterer Polyelektrolyte auch noch in Anwesenheit verschiedener Ionen oder oberflächenaktiver Mittel aufweisen. Die genannten Eigenschaften sind besonders deutlich, wenn als Ausgangsstoff ein nichtionisches Vinylmonomer eingesetzt wird. Dieses Verhalten wurde bisher an üblichen kationischen, anionischen oder amphoteren Polyelektrolyten nicht beobachtet.

Die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte sind für viele Verwendungszwecke sehr gut geeignet, insbesondere als Papierzusatzstoffe, hochmolekulare Flockungsmittel und hochmolekulare Entwässerungsmittel.

1 Die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte können durch Copolymeri-
sieren von Vinylmonomeren der allgemeinen Formeln I, II, III
und gegebenenfalls IV hergestellt werden.

5 Das Vinylmonomere der allgemeinen Formel I kann/eine quartäre
Ammoniumgruppe enthaltendes Vinylmonomer sein, das durch Qua-
ternisierung eines Dialkylaminoalkylesters von Acrylsäure oder
Methacrylsäure mit einem Alkylhalogenid erhalten worden ist.
Spezielle Beispiele für Vinylmonomere der allgemeinen Formel I
10 sind quaternisierte Verbindungen auf der Basis von Dimethyl-
aminoäthylacrylat, Diäthylaminoäthylacrylat, Dimethylamino-
äthylmethacrylat und Diäthylaminoäthylmethacrylat. Als Quater-
nisierungsmittel dient beispielsweise Methylchlorid, Methyl-
bromid, Methyljodid und Athylbromid. Zur Herstellung von er-
15 findungsgemäßen Polyelektrolyten sind solche Monomere bevor-
zugt, die unter Verwendung von Methylchlorid quaternisiert wor-
den sind.

Der Einsatz eines Vinylmonomers der allgemeinen Formel I ist
20 ein wesentliches Merkmal der Erfindung. Die Herstellung von
amphoteren Polyelektrolyten unter Verwendung von Diäthyl-
aminoäthylmethacrylat und Dimethylaminoäthylmethacrylat-hydro-
chlorid als kationische Komponente ist aus J.A.C.S., Bd. 74
(1952), S. 438, und der US-PS 3 843 535 bekannt. Da jedoch die-
25 se Ester nur ein wenig ausgeprägtes kationisches Verhalten
aufweisen und leicht hydrolysierbar sind, führen sie nur zu
unbefriedigenden Ergebnissen. Um das kationische Verhalten
dieser Ester zu verbessern, wurde ihre Quaternisierung mit üb-
lichen Quaternisierungsmitteln versucht. Jedoch ist der Ein-
30 satz von Dialkylsulfaten, die als Quaternisierungsmittel gut
bekannt sind, nicht nur hinsichtlich der sicheren Handhabung
unbefriedigend, sondern ergeben auch wenig stabile Ausgangs-
monomere und Polymerisate. Auch sind die unter Verwendung die-
35 ser Quaternisierungsmittel erhaltenen Polymerisate schlecht zu
handhaben. Im Gegensatz dazu erweisen sich Alkylhalogenide,
insbesondere Methylchlorid, als hervorragende Quaternisierungs-

1 mittel, mit deren Hilfe hochstabile und sehr gut handhabbare
Produkte erhalten werden.

Das Vinylmonomer der allgemeinen Formel II kann als Säure oder
5 Salz vorliegen. Spezielle Beispiele sind Acrylsäure und Meth-
acrylsäure und deren Salze, wie die Natrium-, Kalium- und
Ammoniumsalze. Dabei ist von besonderem Vorteil, daß diese Ver-
bindungen hochpolymerisierbar und gegen geringe Kosten erhält-
lich sind. Auch verleihen sie den daraus hergestellten Polyme-
10 risaten eine sehr gute Verarbeitbarkeit.

Das Vinylmonomer der allgemeinen Formel III ist Acrylamid oder
Methacrylamid. Diese Monomeren bewirken wegen ihrer hohen Po-
lymerisierbarkeit eine Erhöhung des Molekulargewichts des her-
15 zustellenden Polymerisats. Die Monomeren verbessern auch dessen
Wasserlöslichkeit.

Spezielle Beispiele für Vinylmonomere der allgemeinen Formel IV
sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Äthylacrylat, Äthylmeth-
20 acrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol,
Hydroxyäthylacrylat, Hydroxyäthylmethacrylat, Hydroxypropyl-
acrylat und Hydroxypropylmethacrylat. Der Einsatz von Methyl-
acrylat, Methylmethacrylat und Acrylnitril ist bevorzugt. Das
Vinylmonomer der allgemeinen Formel IV wird beim erfindungsgemäßen
25 Verfahren gegebenenfalls eingesetzt, wobei in einigen
Fällen seine Verwendung zu einer wesentlichen Verbesserung des
gewünschten Polymerisats führt. Beispielsweise werden die Eigen-
schaften der erfindungsgemäßen amphoteren Elektrolyte durch den
Einsatz eines Vinylmonomers der allgemeinen Formel IV insbeson-
30 dere von Methylacrylat, Methylmethacrylat oder Acrylnitril, für
den Fall deutlich verbessert, indem die Polyelektrolyte in
einem Medium eingesetzt werden, das verschiedene Ionen oder
oberflächenaktive Mittel enthält.

35 Der jeweilige Anteil der zu copolymerisierenden Vinylmonomeren
kann z.B. in Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften des
herzustellenden Polymerisats, der Art der eingesetzten Monome-
ren und der Art der Polymerisation variiert werden. Jedoch

1 liegt das Molverhältnis der Vinylmonomeren I, II, III und IV im allgemeinen bei etwa (1 bis 85) : (1 bis 85) : (5 bis 98) : (0 bis 50), vorzugsweise bei etwa (2 bis 85) : (2 bis 85) : (10 bis 96) : (10 bis 30). Werden die Vinylmonomeren der allgemeinen Formeln I und II in einer unter den vorgenannten Mindestmengen liegenden Mengen eingesetzt, verliert das erhaltene Polymerisat die Merkmale eines amphoteren Polyelektrolyten. Wird das Vinylmonomer der allgemeinen Formel III in einer unter der vorgenannten Mindestmenge liegenden Menge eingesetzt, weist 10 das erhaltene Polymerisat kein geeignetes Molekulargewicht auf. Wird das Vinylmonomer der allgemeinen Formel IV in einer über der vorgenannten Höchstmenge liegenden Menge eingesetzt, sind die Wasserlöslichkeit und das Molekulargewicht des erhaltenen Polymerisats unzureichend. Während das Verhältnis der Vinylmonomeren innerhalb der vorgenannten Grenzen weitgehend 15 variiert werden kann, beträgt das Molverhältnis des Vinylmonomers I zum Vinylmonomer II im allgemeinen 1 : 10 bis 10 : 1, vorzugsweise 1 : 4 bis 4 : 1.

20 Die Copolymerisation der Vinylmonomeren kann in einem wässrigen Medium in Anwesenheit eines Katalysators in üblicher Weise, beispielsweise durch Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation oder Fällungspolymerisation, durchgeführt werden.

25 Im Fall der Lösungspolymerisation kann als Reaktionsmedium, Wasser, ein niederes Alkanol oder deren Gemisch, vorzugsweise Wasser, verwendet werden. Die Gesamtkonzentration der Vinylmonomeren in dem wässrigen Medium kann etwa 5 bis 80 Gewichtsprozent betragen. In Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration 30 oder der Zusammensetzung des Gemisches der Vinylmonomeren wird das Polymerisat in einer Form erhalten, die einer fließenden Flüssigkeit bis zu einem nicht-fließenden Feststoff entspricht. Wird das Polymerisat als Flüssigkeit erhalten, kann es als solches weiter verwendet werden. Wird das Polymerisat 35 als Feststoff erhalten, kann es nötigenfalls gemahlen und anschließend zu einem Pulver getrocknet werden.

- 1 Die erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyte können in Pulverform erhalten werden, wenn die Copolymerisation in einem Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel erfolgt. In diesem Fall beträgt die Konzentration des organischen Lösungsmittels 15 bis 70 Gewichtsprozent, wobei die Reaktionstemperatur unter dem Siedepunkt des Lösungsmittelsystems liegt. Beispielsweise sind folgende Reaktionsbedingungen günstig:
- 10 Ein Teil des umzusetzenden Vinylmonomers der allgemeinen Formel I wird mit einem Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel gemischt. Anschließend werden die umzusetzenden Mengen der Vinylmonomeren der allgemeinen Formeln II und III, gegebenenfalls auch IV zugegeben.
- 15 Die Copolymerisation wird durch Zufügen eines Polymerisationsinitiators gestartet. Dann folgt die Zugabe des Restes des Vinylmonomers der allgemeinen Formel I. Mit Fortschreiten der Polymerisation wird die Viskosität des Reaktionssystems durch Zugabe des mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels geregelt. Auf diese Weise werden Produkte mit hohem Molekulargewicht erhalten. Als mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel kann z.B. Aceton, Acetonitril oder Dioxan, vorzugsweise Aceton, eingesetzt werden.
- 20
- 25 Das Molekulargewicht des erhaltenen Polymerisats kann in Abhängigkeit seines Einsatzzwecks in üblicher Weise eingestellt werden, beispielsweise durch die Wahl der Reaktionsbedingungen, wie die Monomerkonzentration, die Katalysatorkonzentration und die Reaktionstemperatur. Im allgemeinen werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß das hergestellte Polymerisat als 10gewichtsprozentige wässrige Lösung eine Brookfield-Viskosität von mindestens 1 P (25°C, Rotor Nr. 3) aufweist. Als Polymerisationskatalysatoren eignen sich beispielsweise Benzoylperoxid, Azoisobutyronitril, Ammoniumpersulfat,
- 30
- 35 Kaliumpersulfat und Wasserstoffperoxid. Auch übliche Redoxkatalysatoren, wie Kaliumpersulfat und Natriumhydrogensulfit,

- 27 -
M

1 sowie tertiäre Amine und Natriumformaldehydsulfoxylat können
eingesetzt werden. Der Katalysator wird in einer Menge von
0,01 bis 1,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht
der Vinylmonomeren, verwendet.

5 Die erfundungsgemäßen amphoteren Polyelektrolyte verbessern
wesentlich die Trockenfestigkeit von Papier.

Es ist bekannt, die Trockenfestigkeit von Papier mit Hilfe des
10 sogenannten Holländer-Verfahrens oder anderer Verfahren zu
verbessern. Beim erstgenannten Verfahren wird beabsichtigt,
die Bindung zwischen den Fasern durch chemische Stoffe zu ver-
bessern, wobei diese, z.B. Stärke, pflanzliche Harze und was-
serlösliche synthetische Harze, einer Pulpe oder Faserauf-
15 schlämmung zugegeben werden. Dabei lässt man diese chemischen
Stoffe an den Fasern adsorbieren, worauf die Masse in Schicht-
form überführt und getrocknet wird. Bei den anderen genannten
Verfahren werden die zur Erhöhung der Trockenfestigkeit des
Papiers eingesetzten chemischen Stoffe auf das flächig geform-
20 te Produkt oder das nach dem Verformen erhaltene Rohpapier auf-
gesprüht, oder das flächige Produkt oder das Rohpapier wird mit
diesen chemischen Stoffen imprägniert.

Als für diesen Zweck geeignete chemische Stoffe wurden ver-
25 schiedene wasserlösliche Harze entwickelt, beispielsweise
anionische Polyacrylamide, die durch Copolymerisieren von
Acrylamid und Acrylsäure oder Acrylsäuresalzen erhalten werden.
Weitere entsprechende Harze sind kationische Polyacrylamide,
wie Copolymerivate von Acrylamid und einem kationischen Vinyl-
30 monomer, Produkte aus einer Mannich-Reaktion von Polyacryl-
amid und Produkte aus dem Hoffman-Abbau von Polyacrylamid.
Die vorgenannten anionischen Polyacrylamide werden im allgemei-
nen zusammen mit kationischen Stoffen, wie Alaun, eingesetzt,
damit sie auf den anionischen Fasern in der Pulpe adsorbiert
35 werden. Die vorgenannten kationischen Harze werden im allge-
meinen der Pulpe ohne Fixiermittel zugesetzt und verbessern
die weitere Verarbeitung.

1 Neuerdings wird Gebrauchswasser wegen seiner steigenden
Knappheit und zur Vermeidung von Umweltproblemen in ver-
stärktem Maß im Kreislauf geführt, wobei das Waschen der Pulpe
vermieden werden soll. Als Folge davon treten große Mengen
5 von Ablauge und verschiedenen organischen und anorganischen
Salzen in das Gebrauchswasser und häufen sich darin an. Allem
Anschein nach wird dadurch die Wirkung der vorgenannten be-
kannten anionischen oder kationischen Papierzusatzstoffe
wesentlich verringert. Deshalb besteht eine starke Nachfrage
10 nach wirksamen Papierzusatzstoffen.

Zwar ist man der Meinung, daß amphotere Polyelektrolyte die-
sen Anforderungen genügen, jedoch sind die entsprechenden
üblichen amphoteren Verbindungen hinsichtlich ihrer Verar-
15 beitbarkeit und Stabilität unzureichend.

Die Merkmale der erfundungsgemäßen amphoteren Polyelektroly-
te als Papierzusatzstoffe sind den bekannten Stoffen, insbe-
sondere in folgenden Eigenschaften überlegen:

20

1. Die Verbesserung der Trockenfestigkeit des Papiers ist wesentlich größer;
2. Die Zunahme der Naßfestigkeit ist gering, weshalb das Ein-
stampfen von Abfallpapier nicht beeinträchtigt wird;
- 25 3. Die Wirkung der amphoteren Polyelektrolyte ist auch noch in Anwesenheit verschiedener Ionen hoch;
4. Die Stabilität der amphoteren Polyelektrolyte ist hoch.

Bei der industriellen Verwendung der erfundungsgemäßen
30 amphoteren Polyelektrolyte als Papierzusatzstoff werden das
sogenannte Holländer-Verfahren oder andere Verfahren, wie
vorstehend bereits erwähnt, angewandt. Das Holländer-Ver-
fahren wird häufiger benutzt. In diesem Fall hängt die Menge
35 des zugesetzten Polyelektrolyten von der Art des Papiers und
der gewünschten Festigkeit ab, liegt jedoch im allgemeinen im
Bereich von 0,05 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis
2 Gewichtsprozent, bezogen auf die Trockengewichte des Poly-
elektrolyten und des Papiers.

809882/0669

ORIGINAL ~~RECORDED~~

1 Daneben zeigen die erfindungsgemäßen amphoteren Polyelektro-
lyte eine sehr hohe Wirksamkeit als amphotere hochmolekula-
re Flockungsmittel oder hochmolekulare Dehydratisierungsmit-
tel, die zur Abtrennung von in wässrigen Medien suspendierten
5 Feststoffen durch Ausflocken oder Entwässern der Fest-
stoffe durch Filtration verwendbar sind.

10 Für derartige Zwecke als Flockungsmittel wurden verschiedene
hochmolekulare Produkte entwickelt und eingesetzt. Beispiele-
weise gibt es hierfür neutrale Polyelektrolyte, wie Poly-
acrylamid und Polyäthylenoxid, anionische Polyelektrolyte,
wie partiell hydrolysierte Polyacrylamid, Copolymerisate
von Acrylamid und Acrylsäure sowie Polyacrylsäure, und
15 kationische Polyelektrolyte, wie durch Mannich-Reaktion modi-
fiziertes Polyacrylamid, Polyimidazolin, Polydialkylamino-
alkylacrylat und Polydialkylaminoalkylmethacrylat. Diese be-
kannten Polyelektrolyte werden entsprechend ihren Eigenschaf-
ten eingesetzt, die jedoch recht begrenzt sind.

20 Beispielsweise ist es bei der Aufbereitung von Abwasser mit
partiell hydrolysiertem Polyacrylamid oder Copolymerisaten
von Acrylamid und Acrylsäure erforderlich, diese Polymerisa-
te entsprechend dem pH-Wert des Abwassers auszuwählen. Das
bedeutet, das Abwasser mit einem hohen pH-Wert mit stark
25 anionischen Polymerisaten, dagegen Abwasser mit einem niedri-
gen pH-Wert mit weniger stark anionischen Polymerisaten be-
handelt wird. Somit muß die Art des Abwassers im voraus be-
kannt sein. Bei der Trennung von Suspensionen durch Ausflok-
ken mit üblichen hochmolekularen Flockungsmitteln sind anioni-
30 sche Flockungsmittel wirksamer, jedoch schlechter bei der
Klärung von Abwasser. Dagegen ist die Wirksamkeit von kationi-
schen Flockungsmitteln bei der Abwasserbehandlung besser und
beim Ausflocken von Feststoffen aus Suspensionen schlechter.

35 Um diese Nachteile zu überwinden, gibt es eine Methode, die
einen synergistischen Effekt bei der kombinierten Verwendung

1 von kationischen und anionischen hochmolekularen Flockungs-
mitteln ausnützt. In der Praxis ist diese Möglichkeit jedoch
begrenzt. Werden beispielsweise ein kationisches und ein
5 anionisches Flockungsmittel zusammen im gleichen Gefäß ge-
löst, bilden sich unmittelbar wertlose weiße gelähnliche Pro-
dukte, die keine Wirkung als Flockungsmittel entfalten. Somit
ist bei der gemeinsamen Verwendung von kationischen und
anionischen Flockungsmitteln erforderlich, Lösebehälter für
10 die Flockungsmittel bereitzustellen und zu bestimmen, welches
der beiden Flockungsmittel dem Abwasser zuerst zugegeben
werden soll. Auch ist die Erzielung eines synergistischen
Effekts ungewiss. Schließlich weisen diese bekannten hochmole-
kularen Flockungsmittel den wesentlichen Nachteil auf, daß
ihre Wirksamkeit durch die Anwesenheit von verschiedenen
15 Ionen oder oberflächenaktiven Mitteln im Abwasser vermindert
oder völlig zurückgemacht wird.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Flockungsmittel liegt
darin, daß bereits gebildete Flocken durch mechanische Kräfte,
20 beispielsweise durch Röhren, leicht gebrochen werden. Im
Fall der Entwässerung durch Filtration zeigen übliche
Flockungsmittel ähnliche Nachteile: Die Wirksamkeit der
Entwässerung ist vermindert, wenn das Abwasser verschiede-
ne Ionen oder oberflächenaktive Stoffe enthält, wobei gebil-
25 dete Flocken bei der Vakuumfiltration oder dem Zen-
trifugieren wegen ihrer geringen mechanischen Festigkeit
leicht brechen.

Demgegenüber können die erfundungsgemäßen amphoteren Poly-
30 elektrolyte als hochmolekulare Flockungsmittel eingesetzt
werden, deren Wirksamkeit durch den pH-Wert des Abwassers
und verschiedene Ionen oder oberflächenaktive Mittel nicht
beeinträchtigt wird. Sie vereinigen die Merkmale anionischer
und kationischer hochmolekularer Flockungsmittel.

35 Die Beispiele erläutern die Erfindung. Nachfolgend werden die
Ausflockung und die Entwässerung mit erfundungsgemäßen

1 amphoteren Polyelektrolyten dargestellt. Um diese Behandlungs-
methoden auszuführen, sind keine speziellen Vorrichtungen oder
Verfahrensschritte erforderlich, wie bei den Behandlungsme-
thoden mit üblichen Flockungsmitteln. Die erfindungsgemäßen
5 Polyelektrolyte werden entsprechend mit Wasser zu einer Poly-
merisatlösung verdünnt, diese der zu behandelnden Suspension
zugegeben, und nach gründlichem Röhren wird das Gemisch einer
(Ausflockung) (Entwässerung) Trennstufe/oder Filtrationsstufe/zugeführt. Die Menge der zu-
gegebenen Polymerisatlösung ist im allgemeinen im Bereich
10 von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die wirksamen
Komponenten des amphoteren Polyelektrolyten einerseits und
auf den Feststoffgehalt der zu behandelnden Suspension
andererseits. Es können jedoch in Abhängigkeit vom Zustand
der zu behandelnden Suspension und den Behandlungsbedingungen
15 andere Mengen eingesetzt werden. Prozentangaben beziehen sich
auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

B e i s p i e l 1

14,0 g eines quaternisierten Produkts (nachfolgend
20 "DAM-CH₃Cl"), das aus Dimethylaminoäthylmethacrylat und Me-
thylchlorid erhalten worden ist, 5,0 g Acrylsäure, (nachfol-
gend "AA"), 41,0 g Acrylamid (nachfolgend "AM") und 540 g Was-
ser werden gemischt und mit 10 n Natriumhydroxid auf einen
pH-Wert von 4 eingestellt. Das Gemisch wird in einen mit
25 einem Rührer ausgerüsteten Reaktor gebracht, in dem die Luft
bis zur vollständigen Abwesenheit von Sauerstoff durch Stick-
stoff ersetzt wird. Nach der Zugabe von 0,3 g Kaliumpersulfat
wird die Polymerisation bei einer Temperatur von 80°C 3 Stun-
den durchgeführt. Der Umsatz beträgt mindestens 99 %.

30 Die erhaltene Polymerisatlösung weist folgende Eigenschaften
auf: Polymergehalt etwa 10 %; pH-Wert 3,5; Brookfield-Visko-
sität 20 P (25°C, Rotor Nr. 3, Drehzahl 12 U/min).

35 Die Polymerisatlösung kann als solche weiter verwendet werden,
oder das Polymerisat wird durch Zugabe eines organischen Lö-

1 sungsmittels, wie Aceton, zur Polymerisatlösung ausgefällt
und als Pulver gewonnen.

5 Die Stabilität der Polymerisatlösung wird durch Lagern in
einem Gefäß bei einer Temperatur von 50°C geprüft. Während
eines Zeitraums von über 3 Monaten werden keine Veränderungen
der Polymerisatlösung festgestellt.

B e i s p i e l 2

10 Gemäß Beispiel 1, jedoch unter Variieren der Monomerenzusam-
mensetzung, werden verschiedene Polymerisate hergestellt.
Die Viskosität, der isoelektrische Bereich und die Lagersta-
bilität bei 50°C sind in der nachfolgenden Tabelle I für die
erhaltenen Polymerisate zusammengefaßt.

15

Tabelle I

20 Ver- such	DAM-CH ₃ Cl, AA, Molprozent	AM, Molpro- zent	Viskosi- tät bei 25°C, P	Isoelektri- scher Be- reich, pH	Thermi- sche Sta- bilität bei 50°C
21	10	10	80	40	6 - 8
22	2	2	96	45	6 - 7
23	5	5	90	42	6 - 7
24	20	20	60	40	6 - 8
25	2	8	90	20	4 - 5
26	15	5	80	40	8 - 10
27	25	25	50	35	6 - 9

30

B e i s p i e l 3

Ein Gemisch aus 20,0 g DAM-CH₃Cl, 7,0 g AA, 10,0 g Acryl-
nitril (nachfolgend "AN") 41,5 g AM und 706 g Wasser wird
mit 10 n Natriumhydroxidlösung auf einem pH-Wert von 4 ein-
gestellt und in einen mit einem Rührer ausgerüsteten Reaktor
gebracht. Nach dem Entfernen des Sauerstoffs aus dem Reak-
tor wird das Gemisch mit 0,4 g Kaliumpersulfat versetzt.

1 Die Polymerisation wird 4 Stunden bei einer Temperatur von
70°C durchgeführt. Der Umsatz beträgt 99,6 %.

5 Es wird eine Polymerisatlösung mit folgenden Eigenschaften erhalten:
Polymergehalt 10 %; pH-Wert 3,6; Brookfield-Viskosität 30 P.

Von der erhaltenen Polymerisatlösung wird gemäß Beispiel 1
ein Polymerisatpulver hergestellt.

10

B e i s p i e l 4

Gemäß Beispiel 3, jedoch durch Variieren der Monomerenzusammensetzung, werden verschiedene Polymerisate hergestellt.
Ihre Zusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften sind
15 in der Tabelle II zusammengefaßt.

20

25

30

35

Tabelle II

Ver- such	DAM-CH ₃ Cl, Molprozent	AA, Mol- prozent	AN, Mol- prozent	MA, Molpro- zent	MMA, Molpro- zent	HEMA, Molpro- zent	ST, Molpro- zent	AM, Molpro- zent	Viskosität bei 25°C, P	Isoelektrischer Bereich, pH	Thermische Stabilität bei 50°C
8	10	10	20	-	-	-	-	60	45	6 - 8	stabil während 3 Monate oder mehr
9	10	10	35	-	-	-	-	45	52	6 - 8	
10	10	10	-	5	-	-	-	75	40	6 - 8	
11	10	10	-	-	5	-	-	75	40	6 - 8	
12	10	10	-	-	-	10	-	70	45	6 - 8	
13	10	10	-	-	-	30	-	50	50	6 - 8	
14	10	10	-	-	-	-	5	75	40	6 - 8	

MA = Methylacrylat; MMA = Methylmethacrylat; HEMA = Hydroxyethylmethacrylat;

ST = Styrol

809882/0669

13/19

2823830

1 Vergleichsbeispiel 1

Gemäß Beispiel 1 oder 3, jedoch durch Variieren der Monomerenzusammensetzung, werden verschiedene Polymerisate hergestellt. Ihre Zusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften sind in der Tabelle III zusammengefaßt. Die Stabilitäten der unter Einsatz von DAM-HCl, DAM-H₂SO₄ und DAM-(CH₃)₂SO₄ erhaltenen Polymerisate sind sehr gering.

10

15

20

25

30

35

809882/0669

2823830

20
21
22
23

DAM-HCl, DAM-H₂SO₄ und DAM-(CH₃)₂SO₄ stellen das entsprechende Hydrochlorid, Sulfat und Dimethylsulfat des quaternisierten Dimethylaminoäthylmethacrylates dar.

Tabelle III

Ver- such	DAM-CH ₃ Cl, Molpro- zent	DAM-HCl, Molpro- zent	DAM-H ₂ SO ₄ , Molpro- zent	DAM-(CH ₃) ₂ SO ₄ , Molprozent	AA, Mol- pro- zent	AN, Mol- pro- zent	MA, Mol- pro- zent	Visko- sität bei 25°C, P	Isoelek- trischer Bereich, pH	thermische Stabilität bei 50°C
15	0,5	-	-	-	0,5	-	-	99	65	keiner während 3 Monate oder mehr
16	20	-	-	-	-	-	-	80	50	keiner
17	-	-	-	-	5	-	-	95	56	keiner
18	50	-	-	-	50	-	-	-	4	4 - 10
19	-	10	-	-	10	-	-	80	45	7 - 8 Gelbildung nach 1 Wo- che
20	-	-	10	-	10	-	-	80	60	7 - 8 Gelbildung nach 3 Ta- gen
21	-	-	-	-	10	10	-	80	48	6 - 8 Gelbildung nach 7 bis 10 Tagen
22	-	-	-	-	10	10	20	-	60	55
23	-	-	-	-	10	10	-	5	75	40
										6 - 8

809882/0669

1

B e i s p i e l 5

Ein Gemisch aus 14,0 g DAM-CH₃Cl, 5,0 g AA, 41,0 g AM und 540 g Wasser wird mit 10 n Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 4 eingestellt und in einen mit einem Rührer ausgerüsteten Reaktor gebracht. Nach dem Ersetzen der Luft in dem Reaktor durch Stickstoff wird das Gemisch mit 0,1 g Kaliumpersulfat versetzt. Die Polymerisation wird 7 Stunden bei einer Temperatur von 45°C durchgeführt. Der Umsatz beträgt 99,1 %.

10

Die erhaltene Polymerisatlösung weist folgende Eigenschaften auf: Polymerisatgehalt etwa 10 %; pH-Wert 3,6; Brookfield-Viskosität 105 P (25°C; Rotor-Nr. 3; Drehzahl 12 U/min).

15

Aus der erhaltenen Polymerisatlösung wird gemäß Beispiel 1 ein Polymerisatpulver hergestellt.

B e i s p i e l 6

Gemäß Beispiel 5, jedoch durch Variieren der Monomerenzusammensetzung, werden verschiedene Polymerisate hergestellt. Ihre Zusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften sind in der Tabelle IV zusammengefaßt.

25

30

35

2823830

-22

10 15 20 25 30 35

Tabelle IV

Ver- such	DAM-CH ₃ Cl Molprozent	AA Molpro- zent	AN Molpro- zent	MMA Molpro- zent	AM Molpro- zent	Viskosität bei 25°C, P	Isoelektrischer Bereich, pH	Thermische Stabilität bei 50°C	Stabil wä- rend 3 Mo- nate oder mehr
24	10	10	-	-	80	90	6 - 8		
25	10	10	20	-	60	100	6 - 8		
26	20	20	-	-	60	85	6 - 8		
27	10	10	-	5	75	80	6 - 8		
28	10	10	-	-	5	75	80	6 - 8	
29	2	2	-	-	-	96	120	6 - 7	
30	5	5	-	-	-	90	120	6 - 7	
31	5	15	-	-	-	80	105	5 - 6	
32	15	5	-	-	-	80	85	8 - 10	

809882/0669

~~23~~ 23

2823830

1 Vergleichsbeispiel 2

Gemäß Beispiel 5, jedoch durch Variieren der Monomerenzusammensetzung, werden verschiedene Polymerisate hergestellt. Ihre Zusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften sind
5 in der Tabelle V zusammengefaßt.

10

15

20

25

30

35

809882/0669

2823830

Tabelle V

Ver- such	DAM-CH ₃ Cl Molprozent	DAM-HCl, Molpro- zent	DAM-H ₂ SO ₄ , Molprozent	DAM-(CH ₃) ₂ SO ₄ , Molprozent	AA , Mol- pro- zent	AN , Mol- pro- zent	Viskosität bei 25°C, P	Isopelzur- scher Be- reich, pH	thermische Stabilität bei 50°C
33	0,5	-	-	-	0,5	-	99	150	keiner
34	20	-	-	-	-	-	80	80	keiner
35	-	-	-	-	20	-	80	180	keiner
36	-	10	-	-	10	-	80	90	7 - 8
37	-	-	10	-	-	10	80	95	7 - 8
38	-	-	-	-	10	10	80	80	7 - 8
39	-	-	-	-	10	10	60	90	6 - 8
									Gebildung nach 3 Ta- gen
									Gebildung nach 1 Tag
									Gebildung nach 7 Tagen

809882/0669

B e i s p i e l 7

1 Ein Gemisch aus 280 g Wasser, 128 g Aceton, 107 g AM, 6 g
5 DAM-CH₃Cl und 43 g AA wird mit einigen Tropfen 1 n Natrium-
hydroxidlösung neutralisiert und dann in einen Reaktor ge-
bracht, in dem die Luft vollständig durch Stickstoff ersetzt
wird. Das Gemisch wird mit 5 ml 1prozentiger wäßriger Kalium-
10 persulfatlösung und 5 ml 2prozentiger wäßriger Natriumbisul-
fitlösung versetzt. Die Reaktion beginnt nach einigen Minu-
15 ten, wobei die Viskosität des Gemisches im Verlauf der Um-
setzung zunimmt. 15 Minuten nach der Viskositätszunahme wird
das Gemisch innerhalb etwa 120 Minuten kontinuierlich mit
einer einheitlichen Lösung von 117 g DAM-CH₃Cl in 16 g Wasser
20 versetzt. Wenn die Polymerisation etwa 80 Minuten bei einer
Temperatur von 20°C unter Rühren unter einem Stickstoffstrom
gelaufen ist, wird ein Zustand erreicht, bei dem das
25 Weissenberg-Phänomen aufzutreten scheint. Um die Viskosität
des Reaktionssystems herabzusetzen, werden allmählich 8 g
Aceton zugegeben. Im weiteren Verlauf der Polymerisation wer-
den zur Regelung der Viskosität nach jeweils 1/2 bis
30 1 1/2 Stunden jeweils 8 g Aceton zugegeben. Dadurch wird das
Weissenberg-Phänomen vermieden und der Trommsdorf-Effekt
nicht gestört. 8 Stunden nach Beginn der Reaktion wird das
Reaktionsgemisch mit 120 g Aceton versetzt. Nach dem Erhöhen
25 der Temperatur auf etwa 40°C werden 400 g Aceton zusätzlich
zugeführt, um das Polymerisat auszufällen. Dieses wird ab-
filtriert, mehrere Male mit Aceton gewaschen und dann bei
50°C getrocknet. Das Produkt zeigt eine gute Löslichkeit in
Wasser.

30 Polymerisationsausbeute 98 %; Brookfield-Viskosität (1prozen-
tige wäßrige Lösung) 55 P (25°C, Rotor Nr. 3, Drehzahl
12 U/min); isoelektrischer Bereich pH-Wert 6 bis 8. Die ther-
mische Stabilität wird bei 50°C bestimmt, wobei während mehr
als 3 Monaten keine Veränderung festgestellt wird. Das erhal-
35 tene Produkt erhält die Versuchsnummer 40.

1 Beispiel 8

5 Eine Pulpe aus Abfallwellpapier wird zu einem Mahlungsgrad von 400 cc (Canadischer Standard) bearbeitet und in Wasser zu einer 2prozentigen Suspension dispergiert. Diese Suspension wird mit dem gemäß Beispiel 2 oder 4 oder dem Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Polymerisat versetzt. Für die saure Blattbildung wird der pH-Wert des Gemisches mit Alaun auf 5,0, für die neutrale Blattbildung mit Natriumhydroxid und Schwefelsäure auf 7,2 eingestellt.

10 15 Getrennt hiervon wird eine Ablauge aus dem neutralen halb-chemischen Sulfit-Verfahren konzentriert. Das Konzentrat enthält an Feststoffen etwa 60 % Natriumlignosulfonat, 20 % Saccharide und 20 % anorganische Salze. Das Konzentrat wird der Pulpe in einer Menge von 4 %, bezogen auf das Trockengewicht der Pulpe zugesetzt. Die erhaltene Pulpe wird wie oben weiter behandelt.

20 25 Die eingestellte Pulpe wird in einer Tappi-Maschine in eine Papierbahn mit einem Gewicht von etwa 100 g/m² überführt. Die Papierbahn wird innerhalb 5 Minuten in einer Presse bei einem Druck von etwa 350 kPa entwässert und dann 5 Minuten bei einer Temperatur von 110°C getrocknet. Nach dem 24stündigen Stabilisieren des erhaltenen Papiers bei einer Temperatur von 20°C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65 % wird mit einem Müllen-Berstdruckmesser gemäß JIS P 8112 der Berstdruck des Papiers (Berstfaktor) gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VI zusammengefaßt.

30

35

Tabelle VI

1

5

10

15

20

25

Polymerisat	Versuch	pH-Wert der Pulpe		ohne Ablauge		mit Ablauge	
		5,0	7,2	5,0	7,2	5,0	7,2
Beispiele 2 und 4	1	3,62	3,75	3,45	3,42		
	2	3,35	3,42	3,30	3,26		
	3	3,55	3,67	3,25	3,20		
	4	3,64	3,82	3,52	3,37		
	5	3,12	3,33	3,30	3,28		
	6	3,58	3,72	3,31	3,24		
	7	3,66	3,77	3,54	3,40		
	8	3,68	3,86	3,55	3,58		
	9	3,60	3,75	3,57	3,60		
	10	3,62	3,76	3,45	3,43		
	11	3,60	3,64	3,41	3,38		
	12	3,56	3,58	3,35	3,38		
	13	3,31	3,47	3,34	3,30		
	14	3,45	3,51	3,33	3,34		
Vergleichsbeispiel 1	15	2,67	2,60	2,33	2,54		
	16	3,03	3,07	2,65	2,53		
	17	3,01	2,42	2,62	2,44		
	18	2,53	2,50	2,35	2,40		
	19	3,10	2,82	2,79	2,56		
	20	3,07	2,76	2,81	2,45		
	21	3,10	3,13	3,06	2,90		
	22	3,15	3,15	3,08	2,98		
	23	3,06	3,10	2,97	2,90		
kein Polymerisat		2,36	2,42	2,31	2,40		

Beispiel 9

Zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Polymerisate, wird Papier aus Pulpen mit verschiedenem pH-Wert hergestellt, wobei die Festigkeit und das Harzfesthaltungsvermögen des Papiers gemessen werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VII zusammengefaßt. Die eingesetzte Pulpe ist eine 2prozentige wäbrige Suspension von kraftgebleichtem Nadelholz, das bis zu einem Mahlungsgrad von 450 cc (Canadischer Standard) behandelt worden ist. Als Polymerivate werden

L

809882/0669

1 diejenigen gemäß den Beispielen 2 und 4 und Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt. Das Polymerisat wird der Pulpe in einer Menge von 0,6 %, bezogen auf das Trockengewicht der Pulpe, zugegeben, und die Pulpe wird dem gewünschten pH-Wert mit 5 Alaun, Schwefelsäure oder Natriumhydroxid eingestellt. Die Herstellung der Papierbahn geschieht gemäß Beispiel 7.

Die Zugfestigkeit des Papiers wird mit einem Schopper-Zugfestigkeitsmesser gemäß JIS P 8113 bestimmt (Reißkilometer).
10 Das Harzfesthaltungsvermögen des Papiers wird durch Stickstoffanalyse nach Kjeldahl festgestellt.

15

20

25

30

35

Polymerisat	versuch		pH=4,5	pH=5	pH=7	pH=9
Beispiele 2 und 4	1	R*	9,35	9,52	9,70	9,40
		H**	88,3	93,2	94,0	86,0
	8	R	9,64	9,86	9,66	9,65
		H	89,2	95,2	94,7	84,2
	12	R	9,51	9,63	9,72	9,51
		H	88,5	93,5	93,9	87,1
Vergleichsbeispiel	16	R	7,86	8,37	8,67	8,53
		H	53,4	73,8	77,2	78,6
	17	R	8,42	6,93	6,82	-
		H	70,6	21,3	11,2	-
	19	R	8,01	8,13	7,51	6,72
		H	70,0	74,1	63,3	30,7
	20	R	8,53	8,37	7,50	7,11
		H	72,3	70,6	62,4	55,8
	21	R	8,44	8,95	8,98	8,50
		H	76,2	79,8	78,5	72,5
	22	R	8,54	8,98	8,69	8,56
		H	75,7	78,7	79,5	71,5
kein Polymerisat	R		6,82	7,02	7,06	7,08

* Reißkilometer, km

** Harzfesthaltungsvermögen, %

809882/0669

1 B e i s p i e l 10

5 Es wird eine 7prozentige wäßrige Suspension von Calciumcarbonat hergestellt. Die in den vorstehenden Beispielen eingesetzten Polymerisate werden jeweils zu der Testsuspension in einer Menge von 5 ppm, bezogen auf festes Polymerisat einerseits und Suspension andererseits, gegeben.

10 Es wird folgender Test durchgeführt:
10 Die Suspension wird 1 Minute mit einer Drehzahl von 150 U/min gerührt. Anschließend wird die Flockengröße (Flockendurchmesser) festgestellt. Nach 2minütigem Stehen wird die Trübung der überstehenden Flüssigkeit gemessen (1. Zyklus).
15 Dann werden zwei Zyklen des Rührens und Stehenlassens unter den gleichen Bedingungen ausgeführt (2. und 3. Zyklus). Die Ergebnisse sind in der Tabelle VIII zusammengefaßt. Daraus ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte ein nur geringes oder gar kein Brechen der Flocken und keine Zunahme der Trübheit der überstehenden Flüssigkeit verursachen, obwohl mit zunehmender Nummer des Zyklus die Suspension mehr gerührt wird.

25

30

35

2823830

31

Tabelle VIII

Polymerisat	Ver- such	Erster Zyklus			Zweiter Zyklus			Dritter Zyklus		
		Flocken- durch- messer	Trüb- heit *1)	*2)	Flocken- durch- messer	Trüb- heit *1)	*2)	Flocken- durch- messer	Trüb- heit *1)	*2)
Beispiele 2, 4, 6, 7	1	D4	10	D4-3	D4	12	D4-3	D4	12	
	4	D4	9	D4	10	10	D4	D4	9	
	8	D4	9	D4	8	8	D4	D4	9	
	24	D5	7	D5-4	D5	5	D5-4	D5	6	
	25	D5	5	D5	5	5	D5-4	D5	5	
	26	D5	5	D5	5	5	D5-4	D5	8	
	27	D5	7	D6	8	8	D5-4	D5	8	
	28	D5	7	D5	7	7	D5-4	D5	15	
	29	D4	12	D4-3	D4	12	D4-3	D4	13	
	30	D4	13	D4-3	D4	13	D4-3	D4	15	
	31	D4	12	D5-4	D5	13	D5-4	D4	15	
	32	D5	8	D5	8	8	D4	D5	8	
	40	D4	4	D5	3	3			4	
Ver- gleichs- beispiel 2	33	D3	45	D3-2	D2	80	D2	D2	120	
	34	D2	38	D2	D2	105	D2	D2	231	
	35	D3	74	D3	D3	131	D1	D1	275	
	36	D3	24	D3	D3	30	D3	D3	50	
	37	D4	20	D3	D3	41	D3	D3	77	
	38	D4	15	D4	D4	34	D3	D3	51	
	39	D4	10	D4-3	D4-3	23	D4-3	D4-3	35	
kein Polymerisat		$\langle D_1$	-	$\langle D_1$	-	-	$\langle D_1$	$\langle D_1$	-	

899882/0669

*1) Mittlerer Flockendurchmesser, visuell beurteilt; z.B. D_3 bedeutet Flocken mit 3 mm. mittlerem Durchmesser

*2) Gemäß JIS K-0101.

Beispiel 11
731

1 30 ppm Alaun (berechnet als Aluminiumoxid) werden zu Abwas-
ser (SS = 86 ppm) gegeben, das von
5 der beim Kraft-Verfahren eingesetzten Pulpe einer Papier-
fabrik stammt. Das Abwasser wird mit Natriumhydroxid oder
Schwefelsäure auf verschiedene pH-Werte eingestellt. Die Wirk-
samkeit der in den vorstehenden Beispielen eingesetzten Poly-
merisate als Flockungsmittel wird mit den erhaltenen Wasser-
proben gemäß der in Beispiel 10 beschriebenen Methode be-
10 stimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IX zusammenge-
faßt.

15 Die Polymerisate werden jeweils in einer Menge von 0,5 ppm,
bezogen auf festes Polymerisat einerseits und das zu behan-
delnde Abwasser andererseits eingesetzt. Zur Bestimmung des
Flockendurchmessers und der Trübe wird jeweils nur ein
Zyklus gemäß Beispiel 10 durchgeführt.

20 Aus der Tabelle IX ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßigen
Polyelektrolyte durch den pH-Wert des Abwassers kaum beein-
trächtigt werden. Für die industrielle Abwasseraufbereitung
bedeutet dies, daß diese Polymerisate unabhängig von einer
Änderung der Eigenschaften des Abwassers einen stabilen Be-
triebsablauf gewährleisten.

25

30

35

Tabelle IX

Polymerisat	Var.- such	pH=4,5		pH=6,0		pH=7,5	
		Flacken- durchmesser	Trübeheit	Flacken- durchmesser	Trübeheit	Flacken- durchmesser	Trübeheit
Beispiele 6 und 7	24	D ₅	10	D ₅	10	D ₅	10
	25	D ₅	10	D ₄₋₅	10	D ₅	10
	26	D ₅	9	D ₅	10	D ₅	10
	29	D ₄	15	D ₅	15	D ₄	15
	30	D ₄	13	D ₄	14	D ₅	15
	31	D ₅	13	D ₅	13	D ₅	13
	32	D ₄	10	D ₄	10	D ₄	10
	40	D ₅	8	D ₅	7	D ₅	7
	33	D ₃	51	D ₂	55	D ₁	70
	34	D ₂	43	D ₂	45	D ₁	40
Vert. gleichs- beispiel 2	35	D ₂	95	D ₃	90	D ₃	100
	36	D ₃	37	D ₃	35	D ₂	53
	37	D ₃	30	D ₃	38	D ₂	55
	38	D ₄	25	D ₄₋₃	30	D ₄₋₃	30
kein Polymerisat		<D ₁	-	<D ₁	-	<D ₁	-

809882/0669

1 Beispiel 12

Die überstehende Flüssigkeit des beim Aufschluß von Abtrittsdünger anfallenden Abwassers wird mit Meerwasser auf das Zehnfache verdünnt und einer aktivierten Schlammbehandlung unterworfen. Die gemäß den vorstehenden Beispielen eingesetzten Polymerisate werden jeweils dem Überschüßschlamm (pH-Wert 6,6; Rückstand nach Eindampfen 48100 ppm; SS-Wert 28000 ppm; Cl⁻ 8200 ppm) zugesetzt, der bei dieser Behandlung in einer Menge von 200 ppm, bezogen auf Feststoffe und den Schlamm, gebildet worden ist. Nach gründlichem Rühren wird der Schlamm in einem kleinen Zentrifugaltrockner entwässert. Anschließend wird der SS-Wert des Filtrats und der Wassergehalt des entwässerten Filterkuchens bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle X zusammengefaßt.

15

Tabelle X

Polymerisat	Ver- such	SS-Wert des Filtrats ppm	Wassergehalt des Fil- terkuchens, %
Beispiele 6 und 7	24	50	80
	25	32	78
	26	25	78
	27	48	79
	28	45	78
	29	58	85
	30	50	83
	31	52	85
	32	39	80
	40	23	76
Vergleichs- beispiel 2	33	208	90
	34	150	88
	35	330	95
	36	120	88
	37	105	87
	38	98	87
	39	90	85
kein Polymerisat		nicht filtrierbar	

35

809882/0669